

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-271704

(43)Date of publication of application : 18.10.1996

(51)Int.Cl. G02B 1/11

(21)Application number : 07-096302

(71)Applicant : TOSHIBA GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 29.03.1995

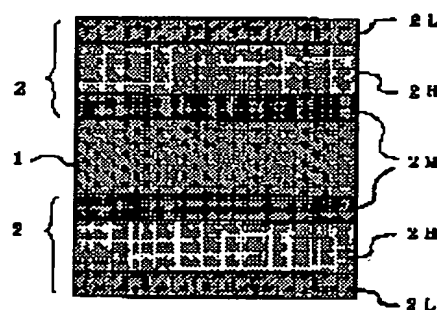
(72)Inventor : GOTO MAKOTO

## (54) WINDOW GLASS FOR IMAGE SENSOR

## (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a window glass free from the generation of noise of solid-state image pick-up device caused by the emission of radioactive ray from the glass and excellent in transmissivity characteristic by controlling the total quantity of radioactive isotopes contained in a glass substrate and a reflection preventive film to equal to or below a specific value, using aluminum oxide as an intermediate refractive index film in 3 layers reflection preventive films and incorporating tantalum oxide by a specific mass % in the aluminum oxide.

**CONSTITUTION:** The reflection preventive films 2 are provided with 3 layers one side in the order of the intermediate refractive index film 2M as a 1st layer, a high refractive index film 2H as a 2nd layer and a low refractive index film 2L as a 3rd layer from the glass substrate 1 side. As a material constituting the reflection preventive films 2, the 1st layer is a mixed film composed of aluminum oxide containing 0.1-10wt.% tantalum oxide, the 2nd layer is a tantalum oxide film and the 3rd layer is a magnesium fluoride film. And the content of radioactive isotopes contained in both of the glass substrate 1 and the reflection preventive film 2 is controlled to  $\leq 100$ ppb.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.10.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

3007554

[Date of registration]

26.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-271704

(43) 公開日 平成8年(1996)10月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 2 B 1/11

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 2 B 1/10

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平7-96302

(22) 出願日 平成7年(1995)3月29日

(71) 出願人 000221292

東芝硝子株式会社

静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5

(72) 発明者 後藤 誠

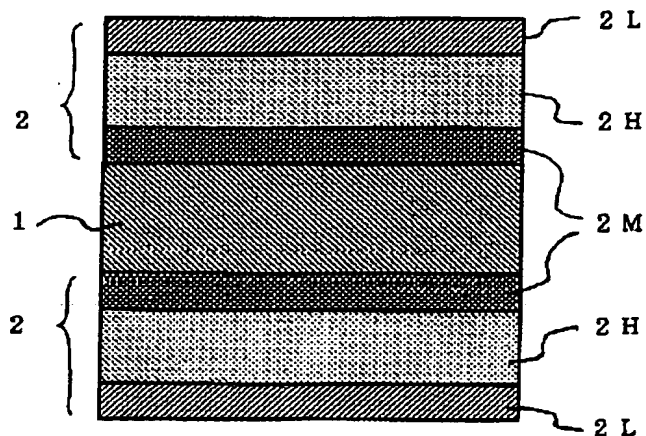
静岡県榛原郡吉田町川尻3583番地の5 東芝硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 イメージセンサ用窓ガラス

(57) 【要約】

【目的】 ガラスからの放射線放出に起因する固体撮像素子のノイズ発生がなく、透過率特性に優れたイメージセンサ用窓ガラスを提供すること。

【構成】 ガラス基板の表面に反射防止膜を被着したイメージセンサ用窓ガラスにおいて、ガラス基板と反射防止膜の双方に含まれる放射性同位元素の含量を100ppb以下とし、3層の反射防止膜のうち中間屈折率膜として酸化アルミニウムを使用し、これに酸化タンタルを含有させて屈折率を調整し高透過率を得られるようにした。



**【特許請求の範囲】**

**【請求項1】** ガラス基板の表面に反射防止膜を被着したイメージセンサ用窓ガラスにおいて、前記反射防止膜を構成する材質として、ガラス基板側から第1層が酸化アルミニウムに酸化タンタルを0.1～10質量%含有した混合膜、第2層が酸化タンタル膜、第3層が弗化マグネシウム膜からなり、ガラス基板と反射防止膜の双方に含まれる放射性同位元素の含量が100ppb以下であることを特徴とするイメージセンサ用窓ガラス。

**【請求項2】** ガラス基板と反射防止膜の双方からの $\alpha$ 線放出量の含量が $0.05\text{ c/cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下であることを特徴とする請求項1記載のイメージセンサ用窓ガラス。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

**【産業上の利用分野】** 本発明は、ビデオカメラ等に使用されるイメージセンサのパッケージ窓用として用いられるガラスに関し、特にイメージセンサのノイズ発生を低減させたイメージセンサ用窓ガラスに関する。

**【0002】**

**【従来の技術】** 固体撮像素子（イメージセンサ）は、受光素子であるLSIチップをアルミナセラミックパッケージ内に納め、その受光面に色分解モザイクフィルターを重ねてワイヤボンディングし、さらにその上にカバーガラスをエポキシ樹脂または、ガラスフリットを用いて封着した構造となっている。ここで用いられるカバーガラスは、アルミナセラミックパッケージとの気密封着によりLSIチップを保護するだけでなく受光面へ効率的に光を導入するため、内部欠陥の少ない光学的に均質な材料特性、高い透過率特性が要求される。このためカバーガラス表面に弗化マグネシウム膜等の反射防止膜を被膜したものが用いられている。

**【0003】** 一方、通常のICはもちろん、大容量メモリー素子など各種超LSIチップ半導体装置において、アッセンブリに使用される気密封着用低融点ガラスあるいはその充填剤（フィラー）が $\alpha$ 線粒子を放出し、ソフトエラーを発生することが知られている。これは、主として低融点ガラスの線膨脹係数の調整および強度向上を目的として使用される充填剤（例えば、ジルコン  $\text{ZrSiO}_4$  など）が原因であり、放射性元素の分離が困難である封着物質が使用された結果、 $\alpha$ 線放射率が著しく増大し、高集積ICの封止材料として用いることは適当でないことが判明している。

**【0004】**

**【発明が解決しようとする課題】** テレビカメラなどに応用されるイメージセンサとしての固体撮像素子は、高解像度化の要請からしだいに画素数を増加させる方向にある。同時にカメラ一体型VTRの小型、軽量化の進展とともに、光学系は、1/2インチ系から1/3インチ系、さらには1/4インチ系へと縮小化が進んでいる。

したがって画素面積が全体的に縮小化され更に画素数が増加するため、一画素当たりの信号レベルは相対的に低下し、従来問題にならなかった微小ノイズが画質向上の大きな妨げとなってきた。固体撮像素子の高解像度化を達成するためには、一画素当たりの感度を上げるとともにできるだけノイズを減らす必要がある。

**【0005】** それに関連してCCDなどイメージセンサの窓ガラスが放射性元素を大量に含有し放射性元素が崩壊する際に放出される各種放射線が、イメージセンサに誤動作を引き起こしノイズとなることが見出され、すでに高純度に精製された原料を使用するなど放射線に対する対策を施された基板ガラスの開発が進められている。

**【0006】** ところが、上述のようにイメージセンサ用窓ガラスでは、高い透過率特性が要求されるため、その表面に反射防止膜が被膜されて使用される。この結果、ガラスからの放射線が問題のないレベルまで低減されても、反射防止膜に含まれる放射性元素から放出される放射線によって、同様にイメージセンサに誤動作が発生しノイズとなることが判明した。このため反射防止膜も含めて放射線対策を施したイメージセンサ用窓ガラスを開発し、先に提案した（特願平5-342977号）。これによってイメージセンサ用窓ガラスに起因するノイズは大幅に低減されたが、上述のように高解像度化を達成するためには、一画素当たりの感度を上げることも必要であり、そのためには1%でも高い透過率が求められている。

**【0007】** 本発明は、これらの事情を考慮してなされたもので、反射防止膜を含めたイメージセンサ用窓ガラスからの放射性同位元素に起因する固体撮像素子のノイズ発生がなく、透過率特性に優れたイメージセンサ用窓ガラスを提供することを目的とする。

**【0008】**

**【課題を解決するための手段】** 本発明は上記目的を達成するために、ガラス基板の表面に反射防止膜を被着したイメージセンサ用窓ガラスにおいて、前記反射防止膜を構成する材質として、ガラス基板側から第1層が酸化アルミニウムに酸化タンタルを0.1～10質量%含有した混合膜、第2層が酸化タンタル膜、第3層が弗化マグネシウム膜からなり、ガラス基板と反射防止膜の双方に含まれる放射性同位元素の含量が100ppb以下としたイメージセンサ用窓ガラスである。

**【0009】** また、ガラス基板の表面に反射防止膜を被着したイメージセンサ用窓ガラスからの $\alpha$ 線放出量を $0.05\text{ c/cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下とした。

**【0010】**

**【作用】** 反射防止膜は通常、2層または3層で十分な反射防止効果が得られる。2層の場合、ガラス基板側から高屈折率膜、ついで低屈折率膜を被膜する。また3層の場合、ガラス基板側から中間屈折率の膜、高屈折率の膜そして低屈折率の膜を順次被膜することで光学的に反射防止効果が得られる。

【0011】一般に、2層に比べて3層のほうが高い透過率が得られるが、3層膜において、中間屈折率膜の屈折率を変えることによりさらに高い透過率を得ることができる。本発明では中間屈折率膜として酸化アルミニウムを使用し、これに酸化タンタルを含有させて屈折率を調整し高透過率を得られるようにした。酸化タンタルの含有量は、反射防止膜の透過率が向上するように適切に調整する必要があり、後述する実施例中に示すように、酸化アルミニウムに対する酸化タンタルの含有量が0.1質量%未満では中間屈折率膜の屈折率変化がなく、透過率向上の効果が無い。また10質量%を越えた場合、中間屈折率膜の屈折率が急激に大きくなり、透過率を低下させる。より好ましくは、図5に酸化タンタルの含有量と屈折率変化との関係を示すように、屈折率の変化が顕著に現れる1～10質量%の範囲である。

【0012】また、本発明の反射防止膜を構成する上記酸化アルミニウム、酸化タンタル、弗化マグネシウムは、いずれもその材質を精製することができ、含有される $\alpha$ 線放出性元素を100ppb以下、好ましくは50ppb以下の極低量に抑えることが可能である。

【0013】ガラス基板として、放射線対策が施された、たとえば特願平4-322753号に記載のガラスを用い、上記材質からなる反射防止膜を被着させることによって、ガラス基板と反射防止膜の双方に含まれる放射性同位元素の含量を100ppb以下とすることができる。これら双方の放射性同位元素含有量が100ppbを越え、 $\alpha$ 線放出量が $0.05\text{ c/cm}^2 \cdot \text{h}$ を越えて増大し、イメージセンサにおけるノイズ発生が顕著となる。したがって、反射防止膜を被着したイメージセンサ用窓ガラスからの $\alpha$ 線放出量は $0.05\text{ c/cm}^2 \cdot \text{h}$ 以下に抑えることが好ましい。

【0014】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。本発明の実施例を表1に示す。表中試料No.2ないしNo.14は本発明の実施例を示し、No.1は第1層に混合膜を用いない従来例、No.15およびNo.16は酸化アルミニウムに対する酸化タンタルの含有量を過剰にした比較例である。また表中の $\alpha$ 線放出量の単位は $\text{c/cm}^2 \cdot \text{h}$ で示してある。

【0015】ガラス基板として、各種高純度に精製された原料を使用し質量百分率で、 $\text{SiO}_2$  72.1%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  4.5%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  11.0%,  $\text{Na}_2\text{O}$  6.7%,  $\text{K}_2\text{O}$  1.9%,  $\text{Li}_2\text{O}$  0.5%,  $\text{MgO}$  2.3%,  $\text{As}_2\text{O}_3$  0.6%,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  0.4%からなる組成を有し、 $\alpha$ 線放射元素含有量がU 24ppb, Th 8ppb, Ra 1ppb未満で、か

つガラス基板からの $\alpha$ 線放出量が $0.03\text{ c/cm}^2 \cdot \text{h}$ であるガラスを使用した。肉厚0.75mmに光学研磨加工したこのガラス基板1の両面に反射防止膜2を真空蒸着法により被着し、反射防止膜付イメージセンサ用窓ガラスの試料とした。

【0016】これらの試料は、図1に示すようにガラス基板1側から第1層として中間屈折率膜2M、第2層として高屈折率膜2H、第3層として低屈折率膜2Lの順に片側に3層ずつの反射防止膜を設けたものである。中間屈折率膜2Mは酸化アルミニウムに表1に質量%で示す割合で酸化タンタルを含む混合物、高屈折率膜2Hは酸化タンタル、低屈折率膜2Lは弗化マグネシウムからなる。ただし、No.1の試料は第1層の中間屈折率膜2Mが酸化アルミニウムのみからなる。

【0017】上記膜物質をそれぞれ蒸着源とし、以下の蒸着条件で、光学膜厚が第1層：0.25 $\lambda$ 、第2層：0.5 $\lambda$ 、第3層：0.25 $\lambda$  ( $\lambda=530\text{ nm}$ )となるように成膜を行った。

- |            |                                 |
|------------|---------------------------------|
| (1) 真空度    | 6.65 $\times 10^{-3}\text{ Pa}$ |
| (2) 基板加熱温度 | 300 $^{\circ}\text{C}$          |
| (3) 蒸発源    | エレクトロンビーム                       |

以上のようにして作成された試料から放出される $\alpha$ 線放出量の測定は、 $2\pi$ ガスフロー式比例計数管を用いた超低レベル $\alpha$ 線測定装置で行ない表1に示した。またこの測定値（反射防止膜付イメージセンサ用窓ガラスからの $\alpha$ 線放出量）から反射防止膜を形成する前のガラス基板のみからの $\alpha$ 線放出量を減じた値を反射防止膜からの $\alpha$ 線放出量として表中に（）書きで記した。

【0018】 $\alpha$ 線放射元素含有量は、ICP-MASSにより測定し、 $\alpha$ 線放出量と同様に反射防止膜付イメージセンサ用窓ガラス全体における含有量から反射防止膜を形成する前のガラス基板のみにおける含有量を減じた値を反射防止膜の $\alpha$ 線放射元素含有量として表中に（）書きで記した。

【0019】また、各試料について分光透過率を測定し、図2ないし図4に400～700nmにおける透過率曲線を示すとともに表1中に従来例であるNo.1の試料を基準として、これより透過率が高いものを「+」、低いものを「-」で示した。

【0020】そして、これらの試料を実際に有効画素数58万画素のCCDチップを内蔵したアルミナパッケージに封着して、固体撮像素子に使用した場合のノイズの有無を調査した。

【0021】

【表1】

No.		1	2	3	4	5	6	7	8
$Ta_2O_5$ 含有量		0	0.1	0.5	0.8	1	2	3	4
$\alpha$ 線放出量 ( $c/cm^2 \cdot h$ )		0.038 (0.004)	0.036 (0.004)	0.035 (0.003)	0.038 (0.006)	0.037 (0.005)	0.037 (0.005)	0.038 (0.006)	0.037 (0.005)
$\alpha$ 線放射元素 含有量 (ppb)	U	29 (5)	30 (6)	30 (6)	29 (5)	29 (5)	30 (6)	31 (7)	30 (6)
	Th	9 (1)	10 (2)	9 (1)	11 (3)	9 (1)	9 (1)	11 (3)	10 (2)
	Ra	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
ノイズ有無		無	無	無	無	無	無	無	無
透過率		0	0	0	0	+	+	+	+

【表1】

No.		9	10	11	12	13	14	15	16
$Ta_2O_5$ 含有量		5	6	7	8	9	10	11	12
$\alpha$ 線放出量 ( $c/cm^2 \cdot h$ )		0.038 (0.004)	0.037 (0.005)	0.036 (0.004)	0.037 (0.005)	0.038 (0.006)	0.037 (0.006)	0.037 (0.005)	0.038 (0.006)
$\alpha$ 線放射元素 含有量 (ppb)	U	31 (7)	30 (6)	28 (4)	29 (5)	31 (7)	30 (6)	29 (4)	31 (7)
	Th	9 (1)	11 (2)	10 (2)	10 (2)	10 (2)	11 (3)	11 (3)	10 (2)
	Ra	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満	1未満
ノイズ有無		無	無	無	無	無	無	無	無
透過率		+	+	+	+	+	+	-	-

【0022】表1の結果より、すべての試料においてU, Th, Raの合計含有量は100ppb以下であり、 $\alpha$ 線放出量も $0.05c/cm^2 \cdot h$ 以下であって固体撮像素子におけるノイズもみられなかった。

【0023】また、図2ないし図4に示すように、本発明に係るNo.2~No.14の試料と従来例であるNo.1の試料の分光透過率は、同等以上の特性を示し、特に第1層において酸化タンタルの含有量を1質量%以上としたNo.5~No.14の試料では可視透過率がほぼ100%近くに向上している。これに対し、第1層において酸化タンタルの含有量を10質量%以上としたNo.15, No.16の試料では極端に透過率が低下してしまった。以上のことから第1層の酸化アルミニウムに含有される酸化タンタルの量は、0.1~10質量%とすることが好ましく、特に1~10質量%の範囲で効果が顕著となることがわかる。

#### 【0024】

【発明の効果】以上のように本発明のイメージセンサ用窓ガラスは、放射線の放出量が低く、イメージセンサの

窓ガラスとして使用した場合、ガラスおよび反射防止膜からの放射線に起因するノイズの発生を著しく低減することができる。そのうえ反射防止効果が高く、極めて高い透過率特性を有するので、イメージセンサへの入射光量損失がない。

【0025】したがって、本発明のイメージセンサ用窓ガラスは、固体撮像素子のパッケージ用窓ガラスとして極めて好適し、固体撮像素子の小型化・高解像度化に貢献することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る片側3層ずつの反射防止膜を設けたイメージセンサ用窓ガラスの模式的断面図である。

【図2】本発明に係る試料No.2, 3, 4と従来例である試料No.1の分光透過率特性を示す曲線図である。

【図3】本発明に係る試料No.5ないしNo.10の分光透過率特性を示す曲線図である。

【図4】本発明に係る試料No.11ないしNo.14と比較例である試料No.15, 16の分光透過率特性を示す曲線図である。

【図5】酸化アルミニウムに対する酸化タンタルの含有量と屈折率との関係を示す曲線図である。

【符号の説明】

1 ガラス基板

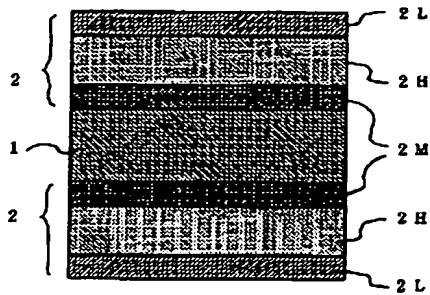
2 反射防止膜

2 M 中間屈折率膜

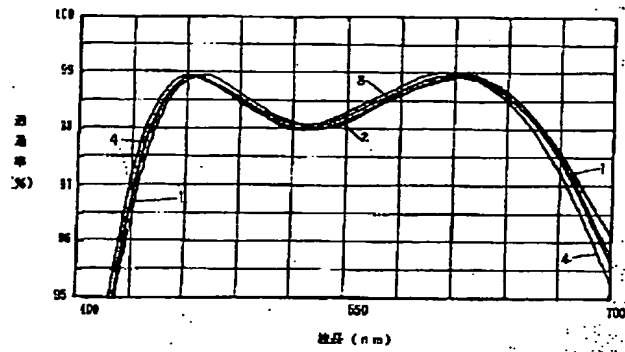
2 H 高屈折率膜

2 L 低屈折率膜

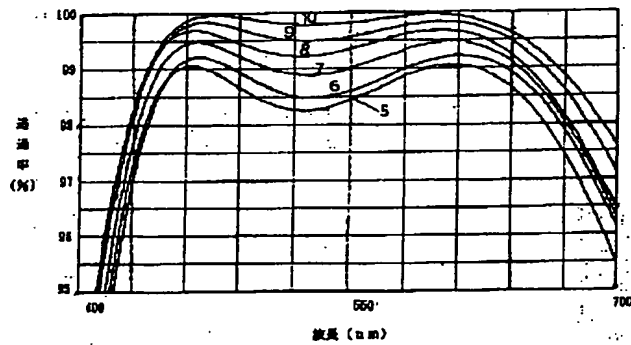
【図1】



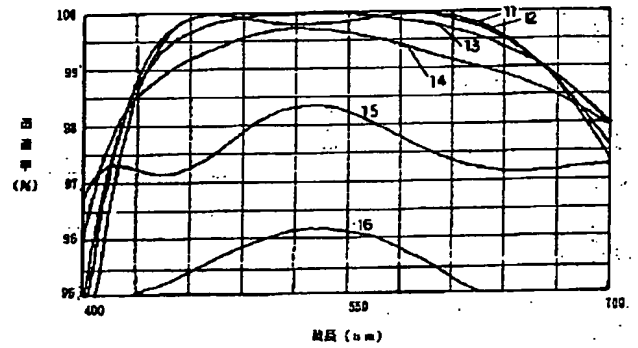
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

